异性荷电液滴非聚合特性的实验研究

霍元平，王军锋*，左子文，范亚骏，王贞涛

（江苏大学能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013）

摘　要：基于显微高数数码摄像技术对异性荷电液滴对撞行为的演变过程进行了实验研究。以不同离子浓度的盐酸水溶液为研究介质，精确捕捉了不同电压下异性荷电液滴的非聚合破碎形貌特征，探讨了介质电导率等对异性荷电液滴非聚合及破碎特性的影响规律。实验结果表明：低电导率液滴在较高电压下的动力学行为表现为非接触反弹。随着电导率的增加，液滴对撞过程的动力学行为表现为非接触破碎，液滴尖端的离子浓度在发生空气放电前达到瑞利极限。液滴破碎行为的剧烈程度与液体电导率成正比，高电导率液体在较低的电压区间便观察到液滴的破碎行为，且液滴拉伸速率及破碎体积对电场强度的变化更加敏感。

关键词：异性荷电液滴　离子迁移　库仑分裂　显微高速数码摄像

中图分类号：　TK018　　　　　　**文献标识码：**A

Non-coalescence and Breakup of Oppositely Charged Droplet

HUO Yuan-Ping　WANG Jun-Feng*　ZUO Zi-Wen　FAN Ya-Jun　Wang Zhen-Tao

School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, 212013, Zhenjiang, China

Abstract: By use of high speed microscopy, we present a detailed experimental study on the non-contact bouncing and breakup process of oppositely charged droplets for different conductivity liquids. Under different applied voltages, the breakup morphology of oppositely charged droplets with various ion concentrations has been accurately captured, and the image processing technology was used to analyze the effect of several parameters on the breakup process. The breakup structures based on ion concentrations were measured to build up their relationship to study the dynamic behaviors of oppositely charged droplets. For poor or non conductivity liquid, no breakup behaviors were obtained regardless of how high voltage is applied. However, various breakup structures are detected as the applied voltage increases for high conductivity liquid. The behavior of bouncing without breakup is caused by air discharge which is achieved prior to the ion concentration on droplet tip reaching to Rayleigh charge limit. The behavior of bouncing with breakup is a form of Coulomb fission which means the surface charge on droplet tip reaching to Rayleigh charge limit prior to air discharge. The fitting curves are given to demarcate the behavior which bouncing and breakup occur; droplet with high conductivity has the maximum change of breakup volume which indicates liquids in high conductivity are more sensitive to the change of electric field strength.

Keywords: Charged Droplet; Conductivity; Coulomb fission; Breakup volume; High speed Microscopy

0 引言

荷电液滴及其电场诱导下的动力学行为是电流体动力学的重要基础内容，基于荷电液滴的技术如荷电雾化已经在喷涂、薄膜制备、空气净化、空间微动力推进及生物质谱等领域得到了较为广泛的应用。荷电雾化过程中存在着液滴聚合及分离现象，库仑力及表面张力等的耦合机制较为复杂，相邻荷电液滴间的动力学行为尚不明确。最小表面能理论认为相邻液滴一旦接触后会发生融合现象，然而相

基金项目：国家自然科学基金资助项目（No. 51376084，51106064，51006047）；江苏省研究生创新计划项目（CXZZ13-0676）

邻异性荷电液滴的接触行为较为特殊，其中非聚合及破碎等新现象引起了国内外众多学者的研究兴趣，部分基础研究工作最近也有新的研究进展[1,2]。Ristenpart W D 等人[3]研究表明，当液滴的电荷量达到某一程度时，异性荷电液滴对撞过程中将会发生接触反弹行为，并认为该行为的发生是液滴几何形状变化的结果，取决于液桥处的曲率和局部毛细管压力的作用关系。Brid J C 等人[4]提出了一个表面能模型来描述异性荷电液滴聚合到反弹的过渡行为。Helmensdorfer S[5]根据平均曲率流动提出了一个新的模型来描述这种过渡行为，优点是不再需要精确测量液桥的几何尺寸。总之异性荷电液滴间的接触反弹行为已经做了不少细致的研究工作，而当液体电导率达到一定程度时，一些新的动力学行为如相邻液滴间的非接触破碎行为却鲜有报道，同时非接触反弹及接触破碎行为也缺乏合理的解释，因此迫切需要相关研究工作探讨异性荷电液滴的非聚合及破碎机理。

本文借助时空分辨率较高的高速数码摄像技术，研究了电场作用下异性荷电液滴的非聚合破碎特性。从离子迁移的角度出发，并基于瑞利极限理论分析了异性荷电液滴的库仑分裂行为，并定义破碎体积及拉伸速率描述液滴的破碎强度，旨在通过异性荷电液滴对撞过程中形貌特征的精确捕捉及后处理分析揭示相邻液滴间非聚合破碎机理。

1 实验装置与方法

图 1 为异性荷电液滴对撞实验装置图，整体结构由有机玻璃组成。立于超疏水基面上的下游液滴与悬挂在铜丝上的上游液滴严格对称。负高压静电发生器（测量范围 0-20 kV）的高压端接上游铜丝，下游疏水基面接地，使上下游液滴充上异性电荷。随后借助千分尺微调，上游液滴垂直向下游液滴缓慢接近。采用型号为 Olympus i-speed3 的高数数码摄像，配合显微变焦镜头（用于放大高速数码相机拍摄区域）进行显微拍摄。以 15000fps 的频率精确捕捉不同电导率液滴随电压变化的液滴对撞形貌特征的演化行为并记录下来进行后处理分析。拍摄光源为 40W 高亮 LED 冷光源，放置在高速数码相机的对面和异性荷电液滴正对，以便能在极短的曝光时间内观察到比较清晰的图像，此时图像分辨率为 420×312。

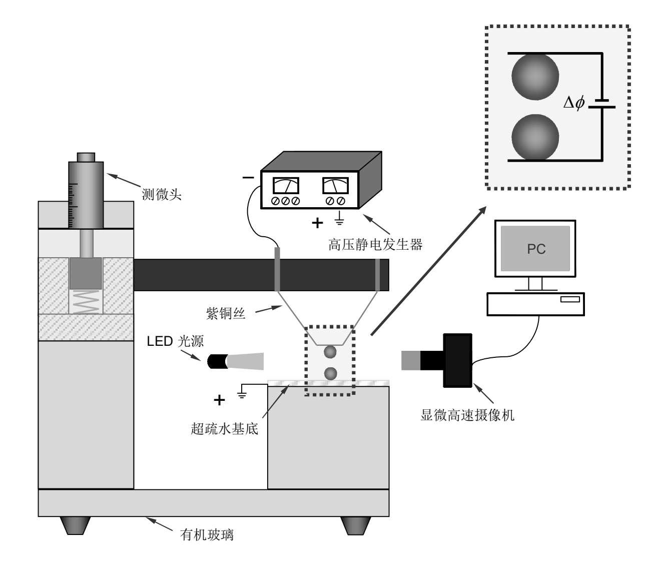


图 1　异性荷电液滴对撞实验装置

Fig.1 Details setup of oppositely charged droplet

实验中用去离子水稀释 6mol/L 的盐酸得到不同质量分数的氯化氢水溶液，并借助电导率仪测得各质量分数下氯化氢水溶液的电导率，如表 1 所示。这类溶液的物性参数除了电导率差异较大外（前后差 3 个数量级），黏性及表面张力的变化并不明显，因此可以通过实验研究电导率对异性荷电液滴动力学演变行为的影响规律。实验环境温度控制在 25±0.5℃

表 1 实验介质的电导率

Table 1 The conductivities of the liquids

介质	氯化氢水溶液						
质量分数	0	0.5%	2%	3%	5%	7.5%	20%
电导率 μs /cm	1.3	77	169	285	420	571	820

2 实验结果与分析

2.1 带电液滴的电荷分布

当一个静止液滴带上净电荷后，由于库仑斥力的作用，电荷将分布在液滴的表面[6]. 理论上液滴表面的电荷密度是均一的，液滴的稳定性取决于流体静压差 p_s 与膨胀力 p_e 的平衡关系，两者分别是由表面张力和库仑斥力引起的，如图 2 所示。最早关于荷电液滴破碎的分析认为，液滴表面电荷密度达到一定程度时液滴将发生不稳定破碎，这一极限值称为瑞利极限[7]，

$$Q = 8\pi\sqrt{\varepsilon\sigma}\, r^{3/2} \qquad (1)$$

其中 ε 为液滴周围空气的介电常数，σ 为液滴表面

张力，r 为液滴半径。Q 代表临界荷电量，此时 $P_s = P_e$。不难发现瑞利极限可以通过分析由表面张力引起的表面能 $4\pi r^2\sigma$ 和由库仑斥力引起的静电能 $\frac{Q^2}{8\pi\varepsilon r}$ 的关系来解释[8]。表面能维持液滴的稳定并阻止液滴发生变形，而静电能增强了液滴的不稳定性。基于虚功原理，两者做功的差值便反映了此时液滴的稳定程度，

$$\left|F_r\right| = \frac{\partial W}{\partial r} = 8\pi\sigma r - \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon r^2} \tag{2}$$

因此当 $\left|F_r\right|=0$ 时 $Q = 8\pi\sqrt{\varepsilon\sigma}\,r^{3/2}$，这意味着此时两者做功相等。通常情况下表面电荷密度被用来描述液滴的荷电情况，且液滴的临界电荷密度 ϕ 可通过瑞利极限推出，

$$\phi = \frac{Q}{4\pi r^2} = 2\sqrt{\frac{\varepsilon\sigma}{r}} \tag{3}$$

这个参数表明一旦液滴表面电荷密度达到一定程度时液滴将发生不稳定性破碎，这样便可以直观通过离子迁移导致的离子浓度差异来描述液滴的不稳定状态。

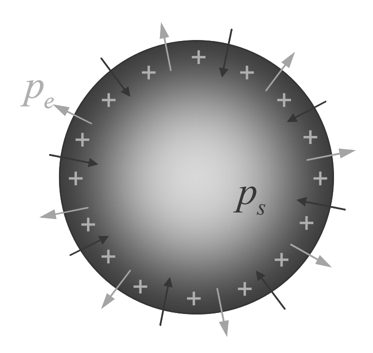


图 2 静止液滴理论电荷分布

Fig.2 Theoretical charge distributions on the surface of charged droplet

然而关于荷电液滴稳定性的理论分析均基于一个假设条件，即液滴表面的电荷是均匀分布的，液滴破碎的条件是整体表面电荷密度达到瑞利极限状态。实际上，电场作用下荷电液滴的表面电荷密度是不均一的，电荷会沿着电场力的方向迁移至液滴局部尖端区域，如图 3 所示。如果电场强度足够高，液滴表面电荷分布将及其不均匀，这导致局部电荷聚集量首先达到瑞利极限状态从而发生局部库仑分裂行为。此时液滴整体的电荷量并未达到瑞利极限，这意味着液滴本身在达到一定程度的瑞利极限时便会发生局部的不稳定性破碎，定义为亚瑞利极限[9]。

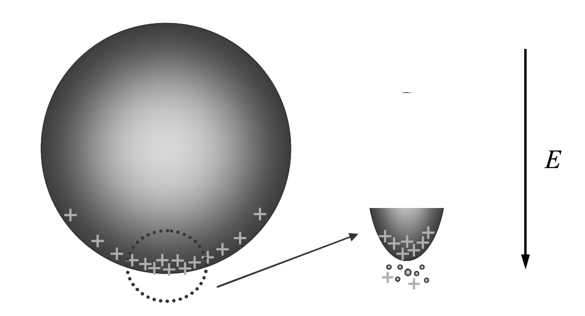


图 3 电场作用下液滴实际电荷分布

Fig.3 Actual charge distributions under external electric field

2.2 电导率影响下异性荷电液滴对撞的演变行为

高电导率液滴内部离子浓度较高，电场作用下液滴局部尖端区域的电荷聚集量较多，局部电荷密度较易达到瑞利极限状态并最终导致不稳定性破碎的发生。图 4 给出了电导率为 820μs/cm 时异性荷电液滴动力学演变形貌特征。随着电压的增加，出现了包含接触反弹及非接触破碎的两种新的动力学行为。当电压增加到 1.0kV 时，由聚合行为过渡到接触反弹行为，这种动力学行为的改变可以通过化学物理中的离子迁移机理得到合理的解释[10]。当异性荷电液滴接触后形成了液桥，此时负离子将通过液桥从负极向正极迁移，同时正离子通过液桥从正极向负极迁移，液滴每一个尖端瞬时将会集聚来自另一尖端迁移过来的同种电荷，这导致两液滴尖端瞬时库仑斥力的出现。一旦液滴尖端的初始表面电荷密度达到一定程度，由离子迁移引起的瞬时库仑斥力在反弹行为中将起主导作用。因此，不考虑瞬时库仑斥力而仅仅通过液滴尖端曲率和局部毛细管压力关系来判断液滴的聚合行为是不准确的，前提必须是假设液滴的离子浓度足够低从而可以忽略瞬时库仑斥力。 低电导率情况下液滴内部离子溶度较少，由离子迁移引起的瞬时库伦斥力较弱，这导致在液滴接触过程中无法促使反弹行为的发生。当电压增加到 1.2kV 时，出现了非接触破碎行为，且这种特殊的破碎行为仅仅在液滴电导率达到一定程度才会出现的。在异性荷电液滴逐渐微接近的过程中，液滴尖端处的电场强度逐渐增大，这导致尖端区域越来越多的电荷聚集，电荷密度逐渐增大到瑞利极限状态从而发生尖端处的库仑分裂。这同时也意味着非接触破碎的产生意味着液滴尖端的电荷密度在发生空气放电前达到瑞利极限。破碎释放了液滴尖端处的大量电荷，异形荷电液滴间的静电引力瞬时

下降，随后液滴在表面张力的作用下彼此弹回，这种接近-破碎-反弹的动力学行为周而复始。随着电压的继续增加，离子迁移的速率加快，同一时间液滴尖端处达到瑞利极限的电荷密度区域增大，破碎体积增加，破碎程度愈加强烈，如图 4（4）所示。

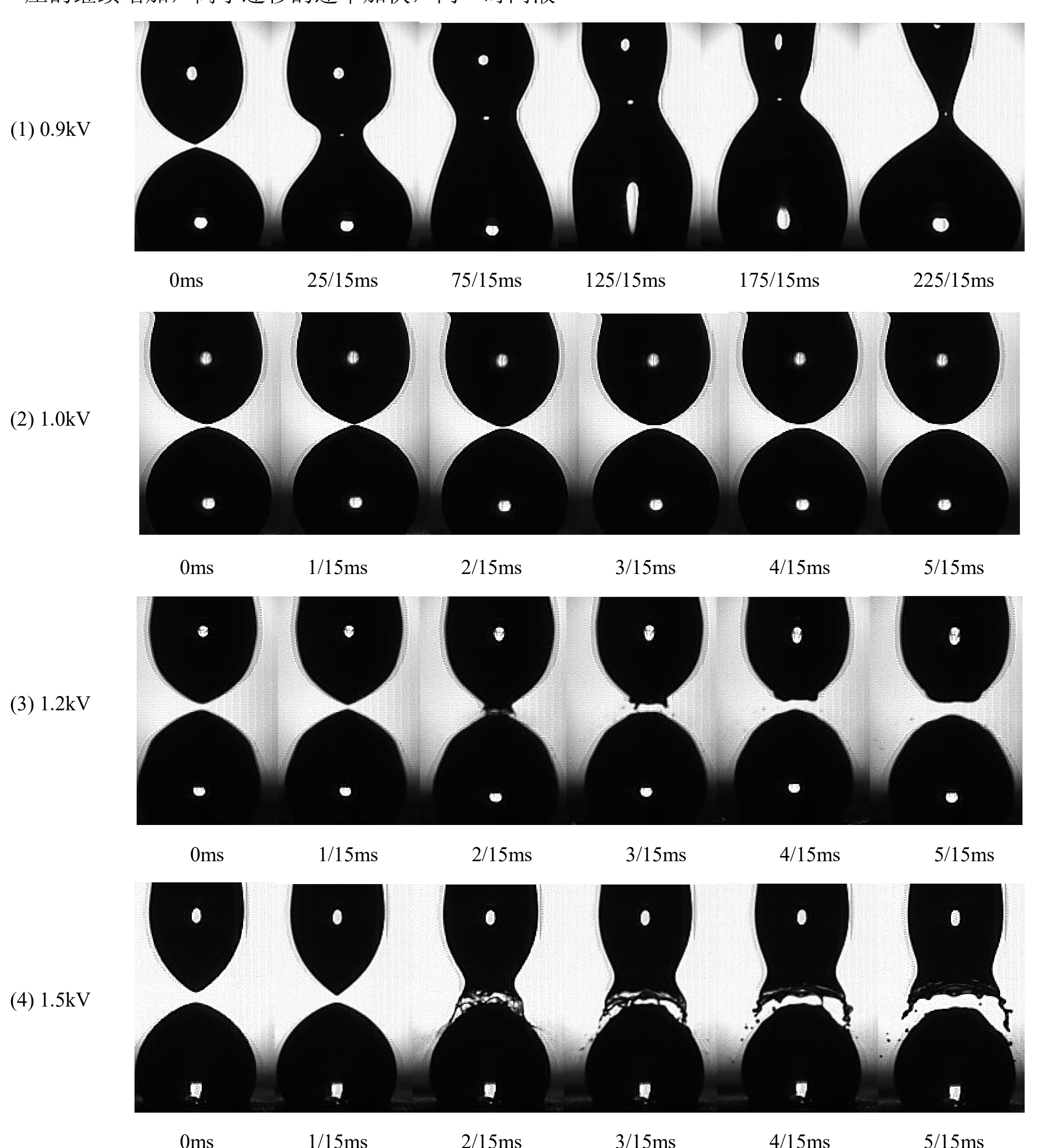


图 4 随电压增加异性荷电液滴的动力学演变形貌特征. 液滴电导率为 820μs /cm.

Fig.4 Dynamic behaviors of oppositely charged droplets as a function of applied DC voltage. Liquid conductivity is 820μs /cm.

液体电导率和荷电电压之间的关系决定着液滴尖端处电荷密度的大小，只有达到瑞利极限状态时液滴尖端才会发生二次破碎。图 5 给出了随电导率变化液滴破碎的临界荷电电压。借助 Origin8.0 拟合得到两者之间的关系曲线，从图中可以看出每一种电导率下都有一个促使液滴发生二次破碎的最小临界电压值，在当前实验条件下，这条区分非接触反弹和非接触破碎行为的边界线可以用来预测任一种电导率-电压组合工况下的液滴动力学行为。对于高电导率液体，破碎行为的发生需要较小的临界电压，而低电导率液体的破碎所需电压较高，而当前实验条件下电导率为 1.3μs/cm 的去离子水无法则观测到液滴的破碎行为，这意味着电导率对异性荷电液滴破碎行为的发生起着至关重要的作用。

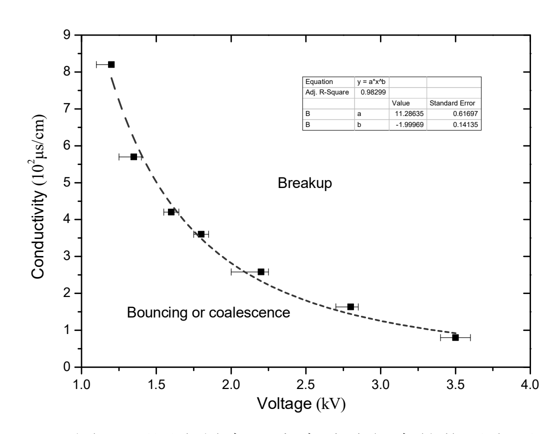


图 5 不同电导率下液滴破碎行为的临界电压

Fig.5 Critical applied voltages for the appearance of bouncing and breakup under different conductivities

为了描述液滴的破碎强度，定义了液滴的破碎体积V_b,它表示从破碎刚开始经过 2/15ms 后液滴尖端炸开的体积。实验中通过测量圆锥体底面半径及椎体高度便可获得破碎体积的大小。因此我们可以把液滴的破碎强度为量化破碎体积，从而更直观的了解液滴的破碎强度。图 6 给出了不同电导率液体随电压变化的破碎体积。随着电压的增加，各种电导率液滴的破碎体积均逐渐增大。因为电场强度的增加加速了离子向液滴尖端的聚集速度，达到瑞利极限的破碎区域增加，从而促使破碎体积的增大。然而，各种电导率下破碎体积的增长速度却有较大差异，相同电压下高电导率液滴由于瞬时的离子迁移量较大，破碎体积相对较大，这表明高电导率液滴对电场强度的变化更加敏感。

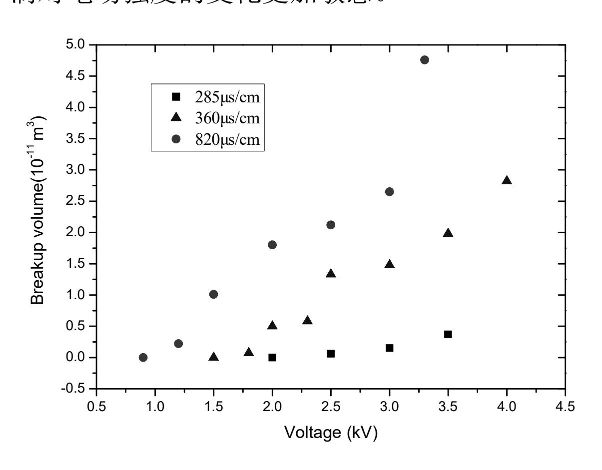


图 6 不同电导率下随电压变化的破碎体积

Fig.6 Breakup volumes as a function of applied DC voltage. Liquid: Hydrochloric Acid

3 结论

本文通过实验研究了电导率影响下异性荷电液滴的非聚合破碎行为，所得结论如下：

（1）低电导率区间，随着电压的增加，先后出现了聚合与非接触反弹的动力学行为，液滴尖端的电荷密度始终在达到瑞利极限前发生空气放电，未观察到液滴的库仑分裂行为。

（2）高电导率区间，随着电压的增加，先后出现接触反弹及非接触破碎的动力学行为。由离子迁移引起的液桥两端瞬时的库仑斥力对反弹行为的发生起着至关重要的作用。非接触破碎的发生意味着液滴尖端电荷密度在发生空气放电前达到瑞利极限。

（3）电压-电导率的拟合曲线表明，随着电导率的增加越易发生非接触破碎行为，而对于绝缘性液体，极低的离子浓度无法促使破碎行为的发生。电导率的增加使得液滴对电场强度的变化更加敏感，破碎体积增大且液滴的拉伸速率增快。

参考文献

[1] Chen G, Tan P, Chen S, et al. Coalescence of Pickering emulsion droplets induced by an electric field[J]. Physical review letters, 2013, 110(6): 064502.

[2] Liu T, Seiffert S, Thiele J, et al. Non-coalescence of oppositely charged droplets in pH-sensitive emulsions [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(2): 384-389.

[3] Ristenpart W D, Bird J C, Belmonte A, et al. Non-coalescence of oppositely charged drops[J]. Nature, 2009, 461(7262): 377-380.

[4] Bird J C, Ristenpart W D, Belmonte A, et al. Critical angle for electrically driven coalescence of two conical droplets[J]. Phys. Rev. Lett, 2009, 103(16): 164502.

[5] Helmensdorfer S, Topping P. Bouncing of charged droplets: An explanation using mean curvature flow [J]. arXiv preprint arXiv:1302.4862, 2013.

[6] Gomez A., Tang K., 1994. Charge and fission of droplets in electrostatic sprays [J]. Phys. Fluids, 6(1).

[7] Rayleigh L., 1882. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. Philosophy Magazine 14, 184–186.

[8] 王军锋.燃油静电喷雾及荷电两相湍流射流的研究[D]. 镇江：江苏大学，2002.

[9] Huo Y. P. et al., 2012. Measurement and investigation on the deformation and air-assisted breakup of charged droplet. Flow Meas. Instrum. 27, 92-98.

[10] Impey R W, Madden P A, McDonald I R. Hydration and mobility of ions in solution[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1983, 87(25): 5071-5083.